Zur Geochemie des Lithiums bei der Sedimentbildung

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Frithjof Schäuffele

aus Stuttgart

1968

9626

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0008

Zur Geochemie des Lithiums bei der Sedimentbildung

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Frithjof Schäuffele

aus Stuttgart

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1968

Dekan: Prof. Dr. H. Blume

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. v. Engelhardt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Schönenberg

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	AUFSCHLUSSVERFAHREN	6
3.	BESTIMMUNGSMETHODEN	6
4.	ERGEBNISSE	7
4.1.	Lithiumgehalte verschiedener Minerale, Tone und Bauxite	7
4.2.	Versuche über die Reaktion von Tonmineralien mit lithiumhaltigen Lösungen	15
4.3.	Hydroxidfällungen aus lithiumhaltigen Lösungen	24
5.	ZUM VERHALTEN DES LITHIUMS BEI DER BILDUNG VON SEDIMENTGESTEINEN	29
6.	ZUSAMMENFASSUNG	30
7.	LITERATURVERZEICHNIS	32

1. Einleitung

Die grundlegenden Untersuchungen zur Geochemie des Lithiums, die STROCK (1936) durchgeführt hat, zeigen, daß das Lithium in magmatischen Gesteinen wegen der guten Übereinstimmung der Ionenradien dem Magnesium und dem Eisen folgt, also hauptsächlich in Glimmern, Pyroxenen und Amphibolen angereichert ist. Neuere Untersuchungen von HORSTMANN (1957), TAUSON (1958) und SIROONIAN (1959) bestätigen das in den Büchern von RANKAMA und SAHAMA (1950) sowie von GOLDSCHMIDT (1954) dargestellte Zusammengehen von Lithium mit Magnesium und Eisen bei der magmatischen Mineralbildung.

Weniger klar ist das Verhalten des Lithiums im exogenen Zyklus. Gerade die magnesiumreichen Minerale (Pyroxene, Amphibole, trioktaedrische Glimmer) werden bei der Verwitterung bevorzugt aufgelöst. Während aber das Magnesium in die Karbonatgesteine (Dolomit) eingeht und in hoher Konzentration im Meerwasser übrigbleibt, findet sich Lithium weder in Karbonaten noch im Meerwasser in nennenswerter Menge. STROCK (1936) gibt den durchschnittlichen Gehalt von Karbonaten mit 28 ppm Li an, während HORSTMANN (1957) 5 ppm Li angibt und die höheren Werte von STROCK (1936) als eine Folge von Tonverunreinigungen bezeichnet. Das Meerwasser enthält durchschnittlich 0,1 ppm Li. Nach STROCK (1936) beträgt das Verhältnis Li/Mg im Meerwasser $0{,}93/10^4$, in den magmatischen Gesteinen dagegen $33/10^4$. Das Lithium wird vielmehr in tonigen Sedimentgesteinen gebunden. So zeigen die Analysenwerte von STROCK (1936) eine deutliche Anreicherung von Lithium in tonreichen Sedimenten gegenüber anderen Sedimentgesteinen. Seine Durchschnittswerte sind für Tonschiefer 57 ppm Li, für Kalksteine 28 ppm Li und für Sandsteine 17 ppm Li. Auf Grund von Li_2O/MgO Verhältnissen zeigt STROCK (1936), daß bei der Verwitterung der magmatischen Gesteine eine Verschiebung um den Faktor zwei zugunsten von tonig-sandigen Sedimenten stattgefunden hat.

BUTLER (1953, 1954) untersuchte die Veränderung des Chemismus mehrerer magmatischer Gesteine durch die Verwitterung. Vergleicht man die Quotienten Li/Na+K der Ausgangsgesteine und ihrer Verwitterungsprodukte, so zeigt sich, daß das Lithium in den ton-

reichen Fraktionen zurückgehalten wird (Tabelle 1).

Tabelle 1

Verhalten des Lithiums bei der Verwitterung verschiedener Gesteine nach BUTLER (1953, 1954)

Gestein	$\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K}$ Gestein	$\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K}$ Silt	$\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K}$ Ton	Minerale der Tonfraktion in %
Adamellit	61	21	68	Illit 35, Vermikulit + Hydroglimmer 35, Kaolin 15, Chlorit 5
Hornblende-schiefer	7	45	80	Chlorit 35, Kaolin 35, Illit 25
Alkali-syenit	6	69	68	Illit + Hydroglimmer + Vermikulit 95
Hypersthen-monzonit	6	55	20	Illit 45, Kaolin + Talk 15, Chlorit 5
Olivin-basalt	11	38	70	Talk 35, Chlorit 30, Illit 20, Kaolin 5, Montmorillonit 5-10

Über die Art der Verwitterung bei den einzelnen Gesteinen macht BUTLER (1953, 1954) keine Angaben.

McLAUGHLIN (1955) untersuchte die Veränderungen im Chemismus von neun Bodenprofilen, die sich bei saurer Verwitterung aus Arkosen gebildet haben. An einem Beispiel soll gezeigt werden, daß auch hier eine Lithiumanreicherung in der Silt- und Tonfraktion stattgefunden hat:

Frische Arkose, Tiefe 192 inch, $\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K} = 2$

Siltfraktion, Tiefe 20 inch, $\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K} = 24$

Tonfraktion, Tiefe 20 inch, $\frac{Li \cdot 10^4}{Na + K} = 30$

Das Material besteht in der Tiefe von 20 inch aus 9,6% Sand, 22,3% Silt und 65,1% Ton. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurden in der Siltfraktion 27% Kaolinit und in der Tonfraktion 58% Kaolinit festgestellt.

Umfassende Untersuchungen von HORSTMANN (1957) ergeben eine Anreicherung von Lithium in Tonsedimenten und Tonmineralien. Hier einige Durchschnittsgehalte: Kalke 5 ppm Li, Sandsteine 15 ppm Li, Tonschiefer 66 ppm Li, Laterite 56 ppm Li, Sedimente insgesamt 53 ppm Li, magmatische Gesteine insgesamt 29 ppm Li, 19 Kaolinite 120 ppm Li, 13 Montmorillonite 47 ppm Li. Da Lithium ein kleines Ion mit niederer Valenz ist, dürfte es bei Tonen nicht an austauschbare Plätze adsorbiert werden, es sollte vielmehr in das Kristallgitter eingebaut werden. Eine mögliche Erklärung für die hohen Lithiumgehalte in Kaoliniten wäre nach HORSTMANN (1957) die, daß ein Teil des Aluminiums der Oktaederschichten durch Magnesium ersetzt wird, wobei das Ladungsdefizit durch den Einbau von Lithium in Oktaederlücken ausgeglichen werden soll. Den theoretischen Wert von Mg/Li = 3,5 erreicht keine Probe, was HORSTMANN (1957) auf das geringe Lithiumangebot während der Tonmineralbildung zurückführt.

GREENE - KELLY (1955) gelang es, größere Lithiummengen in Kaoliniten fest zu fixieren. Die mit adsorptiv gebundenem Lithium beladenen Tonmineralien wurden auf 300°C erhitzt. Anschließend wurde mit Ammoniumacetat das austauschbare Lithium entfernt. In zwei Kaolinite, die neunmal dieser Behandlung unterzogen wurden, konnten 11 bzw. 13 meq Li/100 g fixiert werden. Der Autor vermutet, daß das Lithium in freie Oktaederlücken eingebaut wurde.

WELBY (1958), der einige Sedimente des Golfes von Mexiko auf Alkalien untersuchte, vertritt die Ansicht, daß das Lithium nicht den anderen Alkalien folgt, sondern das Magnesium und Eisen in den Tonstrukturen ersetzt, wobei nicht klar wird, welche Alkalien er meint. Die von ihm untersuchten Proben enthalten durchschnittlich 60 ppm Li, als Tonmineralien treten Illit und Montmorillonit auf.

In einer Arbeit über die Geochemie des Lithiums in Sedimentge-

steinen kommt OHRDORF (1968) zu ähnlichen Ergebnissen wie STROCK (1936) und HORSTMANN (1957). Sie bestimmte folgende Mittelwerte: Tonschiefer 60 ppm Li, Sandsteine 20 ppm Li, Kalksteine 7,5 ppm Li, Sedimente insgesamt 51 ppm Li. Ein Vergleich von marinen und limnischen Schiefertonen des Ruhrkarbons zeigt eine Anreicherung des Lithiums in marinen Ablagerungen (117 ppm Li in 16 Proben eines Profils) gegenüber den limnischen Ablagerungen (72 ppm Li in 9 Proben eines Profils). Auffallend hohe Lithiumgehalte zeigen zwei tonfreie Sandsteine des Rotliegenden (930 und 1190 ppm Li), die sich im Liegenden des Kupferschiefers bei Cornberg und südlich Hitzerode befinden. Die daraus isolierten Quarze enthalten 600 und 575 ppm Li.

BARDOSSY (1957) untersuchte ungarische Bauxite aus Szöc und Nyirád auf ihren Gehalt an Spurenelementen. Der durchschnittliche Lithiumgehalt von 11 Proben liegt bei 40 ppm Li, der höchste Wert ist 86 ppm Li. Weitere, noch nicht veröffentlichte Lithiumgehalte von ungarischen Bauxiten stellte der Autor freundlicherweise zur Verfügung. So ist der Lithiumgehalt von 11 Proben aus Kislöd 123 ppm Li, von 3 Proben aus Nagyharsány 270 ppm Li. In einer privaten Mitteilung und einer Arbeit über Laterite von Guinea erklärt BARDOSSY (1967) die Lithiumgehalte von Bauxiten durch die Anwesenheit des in den Proben von Guinea und "fast allen" ungarischen Bauxiten röntgenographisch nachgewiesenen Minerals Lithiophorit $(Al,Li)MnO_2(OH)_2$.

Die Struktur von Lithiophorit wurde von WADSLEY (1952) bestimmt. Danach gehört Lithiophorit dem monoklinen System und der Raumgruppe C2/m an. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten von $Al_{0,68}\ Li_{0,32}\ Mn^{2+}_{0,17}\ Mn^{4+}_{0,82}\cdot H_2O$. Das Mineral hat eine Schichtstruktur mit abwechselnden Schichten von MnO_6 und $(Al,Li)(OH)_6$ Oktaedern. Aluminium und Lithium sitzen in Oktaederpositionen. Die Abstände (Al,Li) - (OH) betragen 1,94 Å, was gut mit den Abständen Al - (OH) im Gibbsit (1,89 Å) übereinstimmt. Man könnte diese Schichten als Gibbsitmodifikation ansehen. Das von WADSLEY (1952) gefundene Verhältnis Li : Al = 1 : 2 deutet darauf hin, daß in dem von ihm untersuchten Material alle in der Struktur $Al_2(OH)_6$ vorhandenen Oktaederlücken von Lithium besetzt sind.

Neuere Untersuchungen von FLEISCHER und FAUST (1963) über Lithiophorit zeigen, daß der Lithiumgehalt starken Schwankungen unterworfen ist. Das Verhältnis Li : Al = 1 : 2 wird nur von der von WADSLEY (1952) untersuchten Probe erreicht, alle anderen Proben enthalten weniger Lithium.

Die Untersuchung von Salzlagerstätten durch BILONIZHKA (1961) ergab, daß sich das Lithium in Salztonen anreichert.

Auch OHRDORF (1968) fand eine Anreicherung von Lithium in Salztonen. Drei Proben enthalten 91, 81 und 47 ppm Li.

Experimentelle Untersuchungen von ZHEREBTSOVA und VOLKOVA (1966) über das Verhalten von Spurenelementen bei der Eindunstung von Meerwasser ergeben, daß das Lithium in keiner Phase der Salzabscheidung in Salze eingebaut wird, sondern daß es sich in der Lösung anreichert: Meerwasser 0,1 ppm Li, beginnende Gipsabscheidung: 1,06 ppm Li in der Lösung, Halitabscheidung: 5,9 ppm Li i.d.L., beginnende $MgSO_4$ Abscheidung: 6,6 ppm Li i.d.L., Kalisalzabscheidung: 14,7 ppm Li i.d.L. .

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die von verschiedenen Autoren gefundene Anreicherung von Lithium in dioktaedrischen Tonmineralien und in Bauxiten sich nicht mit der Ansicht vereinen läßt, daß das Lithium auch im exogenen Kreislauf dem Magnesium folgt, zumal magnesiumreiche Sedimentminerale kein oder nur geringe Lithiummengen enthalten. Es scheint vielmehr, daß die diadoche Ersetzbarkeit von Lithium gegen Magnesium, welche das Verhalten des Lithiums bei der magmatischen Mineralbildung bestimmt, unter den Bedingungen der Sedimentbildung keine wesentliche Rolle spielt.

Um die Prozesse zu klären, welche das Verhalten des Lithiums im exogenen Zyklus bestimmen, insbesondere die Bindung in Tonen und eventuell auch in oxidischen Bildungen, wurden weitere Analysen von Tonen und Schichtsilikaten, von Bauxiten, Bruciten, Meerwassersalzen und Salztonen ausgeführt und Experimente über Reaktionen angestellt, welche zwischen lithiumhaltigen Lösungen einerseits und Schichtsilikaten sowie Aluminiumhydroxid andererseits stattfinden.

2. Aufschlußverfahren (RILEY 1958)

Die Silikate, Brucite und Bauxite wurden mit Flußsäure aufgeschlossen. 0,5 - 1,0 Gramm der feinstgepulverten Probe wurden in eine Platinschale eingewogen und mit Wasser befeuchtet. Dazu werden 20 ml 40%ige Flußsäure und 2 ml 60%ige Perchlorsäure zupipettiert. Die Flußsäure wurde zur vollständigen Entfernung der Kieselsäure auf einem Sandbad abgeraucht bis weiße Perchlorsäuredämpfe entwichen. Die restliche Perchlorsäure wurde mit einem Oberflächenverdampfer bis zur Trockene abgeraucht. Es wurden nochmals 2 ml Perchlorsäure zugegeben und abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 2 ml Perchlorsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Auflösung der Salze erwärmt. Die Analyse wurde in einen 250 ml Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt.

3. Bestimmungsmethoden

Alle Bestimmungen, mit Ausnahme der Salzmineralien, wurden flammenphotometrisch mit einem Beckman Spektralphotometer DU bei einer Wellenlänge von 670 nm ausgeführt. Es wurde mit dem Zusatzverfahren gearbeitet. Die Nachweisgrenze für dieses Verfahren liegt bei 1 ppm Li in der Analysensubstanz.

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der beschriebenen Aufschlüsse und Bestimmungsmethoden zu überprüfen, wurden drei Proben, ein Halloysit, ein Dickit und ein Illit aufgeschlossen und das Lithium bestimmt. Die gleichen Proben wurden ein zweites Mal aufgeschlossen, wobei den Aufschlüssen 25 γ Li zugesetzt wurden, was bei einer Einwaage von 500 mg Probe 50 ppm Li entspricht. Aus den Abweichungen, die zum theoretischen Lithiumgehalt auftreten, wurden die in Tabelle 2 angegebenen Fehler errechnet.

Da in den Salzmineralien eine Bestimmung von Lithium mit dem Emissionsflammenphotometer wegen der störenden Matrix nicht möglich war, wurde in diesen Proben das Lithium mit einem Atomabsorptions-Flammenphotometer der Firma Perkin-Elmer Typ 303 durchgeführt. Diese Bestimmungen wurden im Institut für Sediment-

forschung der Universität Heidelberg angefertigt, wofür ich Herrn Professor Dr. German Müller zu Dank verpflichtet bin.

Tabelle 2

Fehler der Lithiumbestimmung

Probe	ppm Li	+ 50 ppm Li	Abweichung vom theoretischen Wert in %
Halloysit	<1	52	+ 2
Dickit	94	140	- 3
Illit	34	83	- 1

Der Fehler aller Analysen dürfte innerhalb der Grenze von ± 3% liegen.

4. Ergebnisse

4.1. Lithiumgehalte verschiedener Minerale, Tone und Bauxite

In der Tabelle 3 sind die neu bestimmten Lithiumgehalte zusammengestellt.

Tabelle 3

Lithiumgehalte

I. Dioktaedrische Schichtsilikate und Tone, welche vorwiegend aus dioktaedrischen Mineralien bestehen

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
4	Kaolinit 7 (U.S. Standardprobe)	Bath, N-Carolina	53
5	Kaolinit 2 (U.S. Standardprobe)	Macon, Georgia	146

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
33	Kaolin supreme	Fa. Bassermann Herkunft unbekannt	35
13	Kaolin	Schnaitenbach, Oberpfalz	29
1	Halloysit 12 (U.S. Standardprobe)	Bedford, Indiana	<1
11	Halloysit 29 (U.S. Standardprobe)	Wagon Wheel Gap, Colorado	467
2	Dickit 15 (U.S. Standardprobe)	San Juanito, Mexiko	94
26	×Muskowit	Windischenbach, Oberpfalz	71
27	×Muskowit	Högsbo, Schweden	66
3	Illit 35 (U.S. Standardprobe)	Fithian, Illinois	34
6	Montmorillonit 25 (U.S. Standardprobe)	Upton, Wyoming	21
7	Montmorillonit 30a (U.S. Standardprobe)	Santa Rita, New Mexiko	78
30	Bentonit	Cypern	46
9	Nontronit 33a	Spokane, Washington	<1

II. Trioktaedrische Schichtsilikate und Tone, welche vorwiegend aus trioktaedrischen Mineralien bestehen

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
24	×Phlogopit	Madagaskar	40
25	×Biotit	Karibib, SW-Afrika	390
28	×Vermikulit	Perth, Ontario	21
29	×Vermikulit	Maihingen, Ries	84
8	Hectorit 34 (U.S. Standardprobe)	Hector, California	2227

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
22	×Talk	Greiner, Tirol	<1
23	×Talk	Schwarzenbach/Saale	<1
34	×Prochlorit	Madagaskar	<1
35	×Klinochlor	Massachusetts	<1
36	×Pennin	Monte Rosa	<1
39	×Pennin	Monte Rosa	<1
38	×Brunsvigit	Bärenstein b. Harzburg	240
37	×Chlorit	Tirol	10
40	×Chlorit	Herkunft unbekannt	3
41	×Chlorit	Pfitsch, Tirol	131
42	×Chlorit	Pfunders, Tirol	<1
43	×Chlorit	Reichenstein, Steiermark	42
45	×Chlorit	Monte Rosa	<1
46	×Chlorit	Wallis	19
47	×Chlorit	Riondello, Traversella	3
48	×Chlorit	Fornello, Piemont	10
44	×Chloritoid	St. Gotthard	245

III. Brucite

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
31	×Brucit	Cedar Hill, Pennsylvania	<1
32	×Brucit	Schweden	<1

IV. Bauxite

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
51	Bauxit	Baux, Frankreich	10
52	Bauxit	Baux, Frankreich	95

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
53	Bauxit	Frankreich	<1
54	Bauxit	Mostar, Jugoslawien	<1
55	Bauxit	Montenegro	130
56	Bauxit	Georgia, U.S.A.	<1
57	Bauxit	Herkunft unbekannt	<1

V. Minerale der Salzlagerstätten

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
61	^{xx}Carnallit 80 Proben eines Profils	Kaliwerk Salzdetfurth 774 m Sohle	0,3-1,2
62	^{x}Schönit	Neuhof, Ellers	<0,2
63	^{x}Langbeinit	Heringen	1,0
64	^{x}Langbeinit	Heringen	<0,2
65	^{x}Langbeinit	Heringen	<0,2
66	^{x}Kieserit	Neuhof, Ellers	<0,2

VI. Salztone

Nr.	Probe	Herkunft	ppm Li
58	^{xxx}Salzton, in Carnallit	Heringen	113
59	^{xxx}Salzton, in Sylvin	Buggingen	316
60	^{xxx}Salzton, in Sylvin	Buggingen	332

Anmerkung zu Tabelle 3:

^{x} Reine Mineralien.

^{xx} Um reinen Carnallit zu erhalten, wurde der Carnallit vom Steinsalz durch Schweretrennung abgetrennt. Bei einer Einwaage von 2 g/100 ml liegt die Nachweisgrenze bei 0,2 ppm Li. Da die auftretenden Fehler sehr groß sind ($\pm$ 25%), wurde bei dem Car-

nallitprofil nur der minimale und maximale Wert angegeben.

xxx Die Salztone bestehen aus >80% Illit und <20% Chlorit. Die Salzmineralien und Salztone wurden freundlicherweise von den Herren Privatdozent Dr. Puchelt und Dr. Schock zur Verfügung gestellt.

Die Tonmineralien enthalten die folgenden Beimengungen (soweit nicht anders vermerkt nach KERR 1951):

Nr. 4, Kaolinit 7: 3% Serizit, 2% Quarz, 1% Leukoxen

Nr. 5, Kaolinit 2: 3% Quarz, 2% Karbonate

Nr. 33, Kaolin supreme: geringe Quarzmengen (THIEM 1967)

Nr. 1, Halloysit 12: 2% Quarz, 2% Serizit, 2% Alunit

Nr. 11, Halloysit 29: 4% Kaolinit, 3% Serizit, 2% Quarz, 1% Limonit, 1% Plagioklas, 1% Diopsid

Nr. 2, Dickit 15: 3% Limonit, 1% Quarz

Nr. 3, Illit 35: 5% Serizit, 2% Quarz, 2% Plagioklas, 2% Pyrit, 1% Calcit

Nr. 6, Montmorillonit 25: 3% Quarz, 3% Orthoklas, 2% Plagioklas

Nr. 7, Montmorillonit 30a: 3% Limonit, 2% Orthoklas, 2% Plagioklas, 1% Quarz

Nr. 30, Bentonit: geringe Quarzmengen (THIEM 1967)

Nr. 9, Nontronit 33a: 5% Serizit, 5% Pyrit, 2% Quarz, 1% Plagioklas

Nr. 8, Hectorit 34: 50% Calcit

Da die Kristallisation der Tonmineralien bei niederen Temperatur - und Druckbedingungen stattfindet, ist zu erwarten, daß ein isomorpher Ersatz von Lithium gegen andere Elemente nur dann stattfindet, wenn die Ionenradien gut übereinstimmen und der Ladungsausgleich durch einfache Reaktionen bewerkstelligt wird. Ein Vergleich der Ionenradien nach AHRENS von Li^+ 0,68 Å mit Mg^{2+} 0,66 Å und Al^{3+} 0,51 Å zeigt, daß zwischen Li^+ und Mg^{2+} eine bessere Übereinstimmung besteht als zwischen Li^+ und Al^{3+}. Es sollte da-

her Lithium eher in den Oktaederschichten trioktaedrischer Tonmineralien erwartet werden. Bei einem Ersatz von Lithium gegen Magnesium in den Brucitschichten entsteht ein Ladungsdefizit, das durch den Einbau dreiwertiger Kationen ausgeglichen werden muß:

$$Mg_2(OH)_4 + Li^+ + Al^{3+} \rightarrow LiAl(OH)_4 + 2Mg^{2+}$$

Entsprechend könnte sich auch $LiFe(OH)_4$ bilden.

Der Einbau von Lithium in Oktaederlücken dioktaedrischer Mineralien hat einen Ladungsüberschuß zur Folge. HORSTMANN (1957) versucht den Ladungsausgleich durch den Austausch von Al^{3+} gegen Mg^{2+} zu erklären:

$$Al_2(OH)_6 + 1Lücke + Li^+ + Mg^{2+} \rightarrow AlLiMg(OH)_6 + Al^{3+}$$

Vergleicht man den Einbau von Lithium in di- und trioktaedrische Tonmineralien, so zeigt sich, daß der Energieaufwand in beiden Fällen etwa gleich groß sein dürfte. Das würde aber bedeuten, daß die Lithiumgehalte in beiden Tonmineralgruppen im Mittel etwa gleich sein müßten. Ein Vergleich der eigenen Analysen di- und trioktaedrischer Tonmineralien bestätigt aber die von HORSTMANN (1957) und anderen Autoren gefundene Lithiumanreicherung in dioktaedrischen Mineralien. Es sollte also der Einbau von Lithium in dioktaedrische Tonmineralien energetisch günstiger als in trioktaedrische Mineralien sein. Dies ist der Fall, wenn für je drei in die Gibbsitschicht eingebaute Lithiumatome ein Aluminiumatom in Lösung geht:

$$Al_6(OH)_{18} + 3Lücken + 3Li^+ \rightarrow Al_5Li_3(OH)_{18} + 1Lücke + 1Al^{3+}$$

Auf diese Weise kann Lithium in dioktaedrische Mineralien aufgenommen werden, ohne daß ein zusätzlicher Einbau von Magnesium notwendig ist. Dieser Mechanismus sollte daher energetisch besonders günstig sein.

Daß ein Lithiumeinbau dieser Art möglich ist, zeigen die Strukturen der Mineralien Lithiophorit $(Al,Li)(OH)_2MnO_2$ und Cookeit $Al_2(OH)_2/AlSi_3O_{10}^{1-} \cdot LiAl_2(OH)_6^{1+}$. In beiden Mineralien wird Lithium in die Oktaederlücken der Gibbsitschichten eingebaut. Bei dem in diesen Mineralien annähernd erreichten Verhältnis Li : Al = 1 : 2

sind alle Oktaederlücken mit Lithium besetzt und die Schicht der Zusammensetzung $Al_2Li(OH)_6$ hat eine positive Überschußladung. Sie wird beim Cookeit durch die Tetraederschichten, beim Lithiophorit durch das Verhältnis Mn^{2+}/Mn^{4+} kompensiert.

Der sehr unterschiedliche Lithiumgehalt der einzelnen Mineralien muß wohl durch das sehr verschiedene Lithiumangebot während der Genese und Diagenese bedingt sein. In den meisten Fällen ist es allerdings schwierig oder unmöglich, nähere Angaben über das Lithiumangebot zu machen. In einigen Fällen lithiumreicher Mineralien ist die Einwirkung lithiumreicher Lösungen wahrscheinlich.

Die Tatsache, daß der Kaolinit 2 (146 ppm Li) in Salzwasser abgelagert wurde (KERR 1951), gibt Grund zur Annahme, daß der unterschiedliche Gehalt gegenüber dem Kaolinit 7 (53 ppm Li) auf einen höheren Lithiumgehalt der salinaren Lösungen zurückzuführen ist.

Der Halloysit 29 (467 ppm Li) wurde durch Einwirkung von vermutlich lithiumreichen, hydrothermalen Lösungen auf vulkanische Gesteine gebildet, wobei die Feldspäte in Ton umgewandelt wurden. Dagegen stammt der Halloysit 12 aus einem Tonschiefer (KERR 1951).

Der Dickit 15 (94 ppm Li) wurde wahrscheinlich durch die Tätigkeit heißer Quellen aus einem andesitischen Porphyr gebildet (KERR 1951).

Die beiden Muskowite sind pegmatitische Bildungen, stammen also aus einem wahrscheinlich lithiumreicheren Milieu als der Illit 35.

Die Unterschiede der Lithiumgehalte der beiden Montmorillonite sind vielleicht eine Folge davon, daß der in Ton- und Sandsteine eingebettete Montmorillonit 25 (21 ppm Li) umgelagert wurde, während sich der Montmorillonit 30a (78 ppm Li) noch in den Tufflagen befindet, aus denen er entstand (KERR 1951).

Der niedere Wert des Nontronits erklärt sich aus den niederen Lithiumgehalten von Basalten, aus denen er entsteht.

Der Phlogopit (Nr. 24) und der Biotit (Nr. 25) stammen aus Pegmatiten, der letztere aus einem Lithiumpegmatit.

Der besonders lithiumreiche Hectorit 34 hat sich aus lithiumführenden Glimmern und anderen Lithiumsilikaten gebildet.

Die hohen Lithiumgehalte der Salztone geben Anlaß zur Annahme, daß ein Teil des Lithiums nur adsorptiv an die Tonmineralien gebunden ist und somit mit Wasser ausgewaschen werden kann. 1 g von jeder Probe wurde mit 150 ml destilliertem Wasser 10 Minuten lang behandelt und dann von der Lösung abgetrennt. In der Lösung wurde das ausgewaschene Lithium bestimmt. In Tabelle 4 sind diese Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 4

Aus Salztonen auswaschbares Lithium und die im Salzton verbliebenen Lithiummengen

Probe Nr.	Aus 1 g Probe auswaschbares Lithium	Im Salzton verbliebenes Li (ppm)	gelöstes Li in %
58	6 γ	107	5
59	137 γ	179	43
60	132 γ	200	40

Die hohen Lithiumgehalte der Salztone und der hohe Anteil an nur locker gebundenem Lithium zeigen, daß diese Tonmineralien in lithiumreichen Restlösungen abgelagert wurden und infolge des hohen Lithiumangebotes große Mengen Lithium aufnahmen. Dagegen enthalten die Salzmineralien nur sehr wenig Lithium, da hier keine Möglichkeit eines isomorphen Ersatzes besteht.

Die Ergebnisse der Analysen von Bruciten und Bauxiten bestätigen die bei den Schichtsilikaten gefundene bevorzugte Aufnahme von Lithium in dioktaedrische Schichten. Die röntgenographisch bestimmte mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Bauxite

ist in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5

Mineralogische Zusammensetzung der Bauxite

Probe Nr.	Mineralbestand
51	Kaolinit
52	50% Böhmit, 50% Kaolinit
53	>90% Böhmit, <10% Hämatit
54	>90% Böhmit, <10% Hämatit
55	>90% Böhmit, <10% Hämatit
56	>90% Gibbsit, <10% Kaolinit
57	<50% Gibbsit, >50% Goethit

In allen diesen Proben konnte röntgenographisch kein Lithiophorit gefunden werden, so daß es wahrscheinlich ist, daß das Lithium nach dem oben beschriebenen Schema in die Böhmit- resp. Gibbsitstruktur eintritt.

4.2. Versuche über die Reaktion von Tonmineralien mit lithiumhaltigen Lösungen

Um zu untersuchen, ob Lithium aus wässrigen Lösungen in Tonminerale einzutreten vermag, ähnlich wie dies zum Beispiel für das Bor bekannt ist, wurden Versuche über die Reaktion von di- und trioktaedrischen Tonmineralien mit lithiumhaltigen Lösungen angestellt.

Folgende Proben wurden untersucht: Nr. 4, Kaolinit 7; Nr. 33, Kaolin supreme; Nr. 1, Halloysit 12; Nr. 3, Illit 35; Nr. 6, Montmorillonit 25; Nr. 30, Bentonit; Nr. 24, Phlogopit; Nr. 28, Vermikulit.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Proben mit Natrium gesättigt (WEISS, 1958). Dazu wurden je 100 g der

Tonmineralien zunächst mit 500 ml 1 n Natriumacetatlösung vom pH 7,2 72 Stunden lang geschüttelt und anschließend mit einer Durchlaufzentrifuge von der Lösung abgetrennt. Danach wurden die Proben zweimal in 500 ml einer 2 n Natriumchloridlösung je 72 Stunden lang geschüttelt, von den Lösungen abgetrennt, 2 - 3 mal in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Die chloridfreien Proben wurden bei 50°C getrocknet.

Kleinere Mengen der Proben wurden nun in je 150 ml von drei verschiedenen Lösungen mit je fünf verschiedenen Lithiumchloridkonzentrationen behandelt:

a) reine Lithiumchloridlösungen
b) Lithiumchlorid + Calciumchloridlösungen
c) Lithiumchlorid + Magnesiumchloridlösungen

Lithiumchloridkonzentrationen: 0,01 m LiCl, 0,005 m LiCl, 0,001 m LiCl, 0,0005 m LiCl, 0,0001 m LiCl
Calciumchloridkonzentration: 0,005 m $CaCl_2$
Magnesiumchloridkonzentration: 0,005 m $MgCl_2$
Tonmineraleinwaage: 5 g in 150 ml Lösung
Die Proben wurden mit den Lösungen 14 Tage lang bei 20°C geschüttelt, anschließend abzentrifugiert, zweimal in etwa 300 ml Wasser aufgeschlämmt und abzentrifugiert, um alle Salze abzutrennen. Bei allen Proben war das zweite Waschwasser chloridfrei.

Die bei 50°C getrockneten Proben wurden auf Lithium untersucht.

Um das nicht austauschbare Lithium zu bestimmen, wurden je 2 g der mit Lithium beladenen Tone in 150 ml 1 n Ammoniumacetatlösung 14 Tage lang geschüttelt, wie oben beschrieben von der Lösung abgetrennt, gewaschen und getrocknet und auf Lithium analysiert.

In den nun folgenden Diagrammen sind die Ergebnisse der Austauschversuche aufgetragen. Von den Proben Nr. 24, Nr. 6 und Nr. 30 war nicht genügend Material vorhanden, um alle Versuche auszuführen.

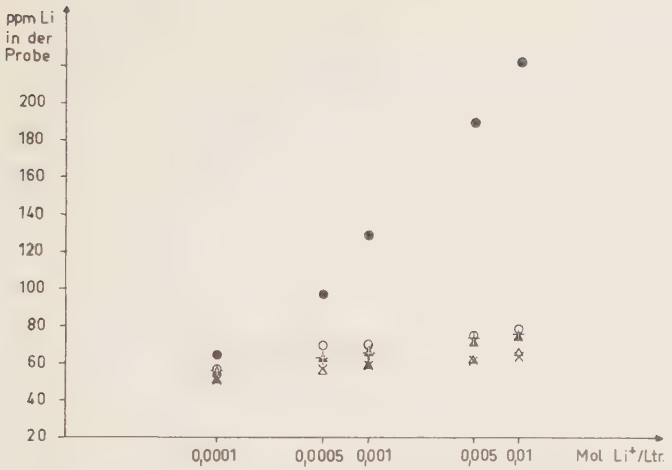

Abbildung 1: Probe Nr. 4, Kaolinit 7

Symbolerklärungen für die Diagramme:

● = Lithiumaufnahme aus reinen Lithiumlösungen

○ = mit Ammoniumacetat behandelt

+ = Lithiumaufnahme aus calciumhaltigen Lösungen

× = mit Ammoniumacetat behandelt

▲ = Lithiumaufnahme aus magnesiumhaltigen Lösungen

△ = mit Ammoniumacetat behandelt

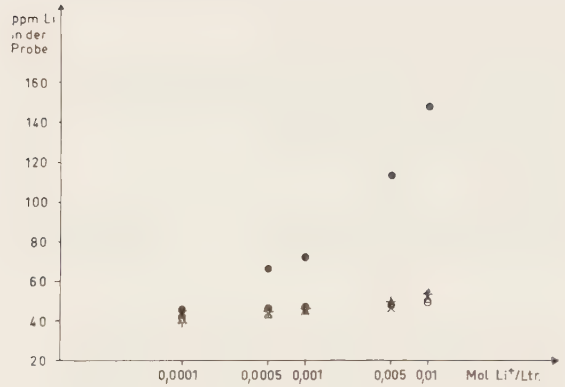

Abbildung 2: Probe Nr. 33, Kaolin supreme

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

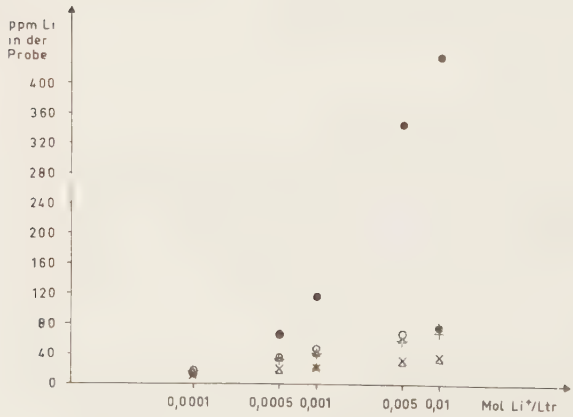

Abbildung 3: Probe Nr. 1, Halloysit 12

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

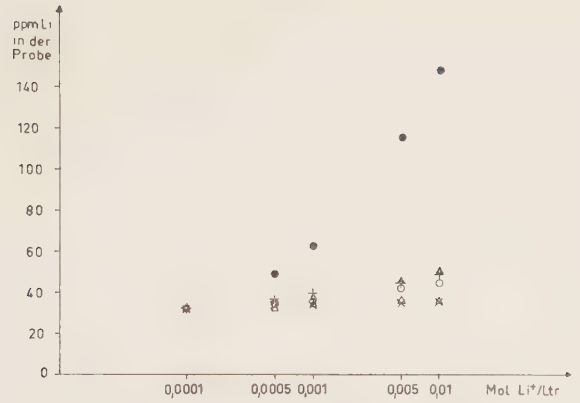

Abbildung 4: Probe Nr. 3, Illit 35

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

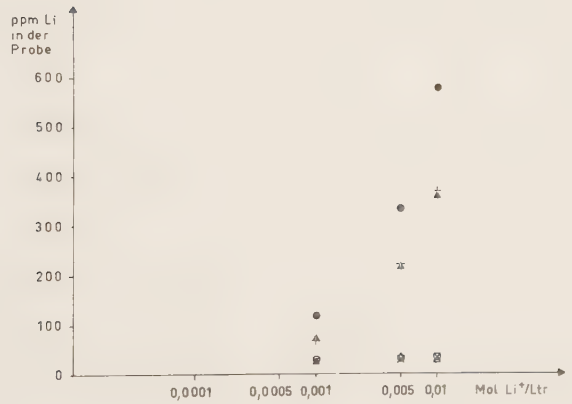

Abbildung 5: Probe Nr. 6, Montmorillonit 25

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

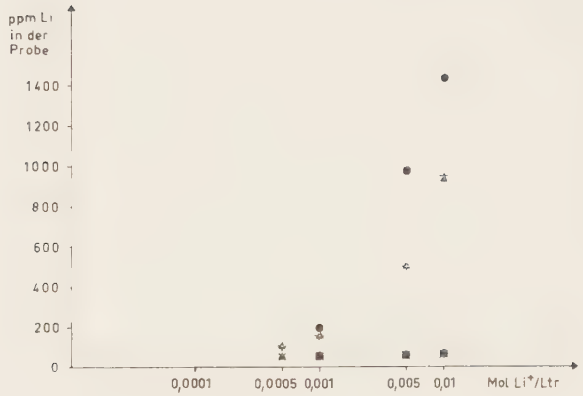

Abbildung 6: Probe Nr. 30, Bentonit

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

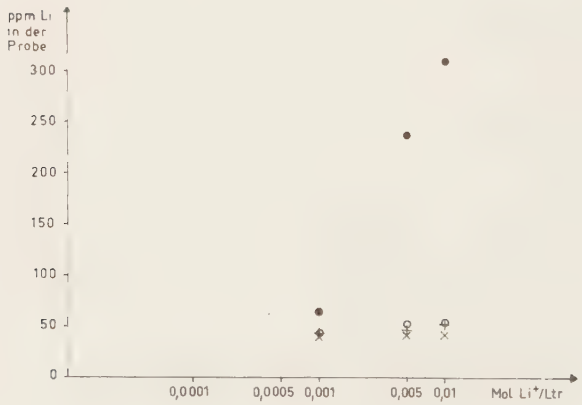

Abbildung 7: Probe Nr. 24, Phlogopit

Symbolerklärung siehe Abbildung 1

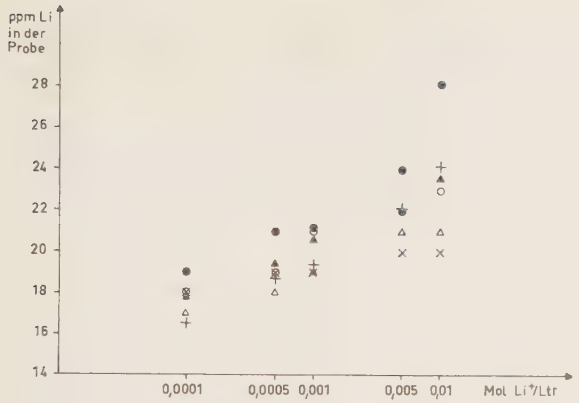

Abbildung 8: Probe Nr. 28, Vermikulit
Symbolerklärung siehe Abbildung 1

In Tabelle 6 werden die Lithiumgehalte der unbehandelten Mineralien mit denen der mit Natrium belegten Tone verglichen. Es hat also bei der Beladung mit Natrium bei einigen Mineralien eine geringe Abnahme der Lithiumgehalte stattgefunden.

In Tabelle 7 sind die Lithiumaufnahmen aus 0,01 m Lithiumchloridlösungen ohne und mit Calcium- und Magnesiumzusatz und die nach der Behandlung mit Ammoniumacetat verbleibenden Mengen an nicht austauschbar fixiertem Lithium zusammengestellt.

Die Lithiumaufnahme aus reinen Lithiumchloridlösungen entspricht dem Kationenaustauschvermögen der untersuchten Tonmineralien. Die höchsten Werte haben die Montmorillonite. Die Röhrchenform der Halloysitteilchen bewirkt eine große Oberfläche, was eine starke Lithiumaufnahme zur Folge hat. Die geringe Lithiumaufnahme des Vermikulits ist eine Folge seiner Grobheit. Die unterschiedlichen Werte der beiden Kaolinite sind vermutlich eine Folge der verschiedenen Korngrößen. Die Korngröße der Probe Nr. 4 ist

Tabelle 6

Lithiumgehalte der unbehandelten und der mit Natrium belegten Tonmineralien

Probe Nr.	ppm Li unbehandelt	ppm Li Natriumton
4	53	47
33	-	35
1	<1	<1
3	34	31
6	21	20
30	46	48
24	40	41
28	21	17

0,35 - 0,08µ, die der Probe Nr. 33 ist 2 - 0,16µ.

Die Verhinderung der Lithiumaufnahme durch zweiwertige Kationen trotz deren niedriger Konzentration entspricht der bekannten Wertigkeitsregel.

Die Behandlung der Proben mit Ammoniumacetat zeigt, daß in allen Mineralien Lithium fest fixiert wurde. Allgemein zeigt sich eine Bevorzugung der dioktaedrischen Minerale, die auch in Anwesenheit zweiwertiger Kationen ihren Lithiumgehalt zum Teil wesentlich erhöht haben, so der Kaolinit 7 um 32, 17 und 19 ppm Li und der Halloysit 12 um 75, 37 und 33 ppm Li. Dagegen konnte der Phlogopit, der seinen Lithiumgehalt aus reiner Lithiumlösung um 276 ppm Li erhöhte, davon nur 13 ppm fest fixieren. Dies ist eine Bestätigung des Befundes aus den Analysen von Tonmineralien, daß das dioktaedrische Gitter besser als das trioktaedrische Lithium aufzunehmen vermag. Innerhalb der dioktaedrischen Minerale zeigen die triphormischen im Gegensatz zu der großen Menge Lithium, das sie austauschfähig aufzunehmen vermögen, eine verhältnismäßig geringe

Tabelle 7

Erhöhung des Lithiumgehaltes verschiedener Schichtsilikate in ppm Li durch Behandlung mit 0,01 m Lithiumchloridlösungen

Mineral	Ursprünglicher Li-Gehalt ppm Li	Aus verschiedenen Lösungen aufgenommenes (a) und nach Behandlung mit NH_4-Ac. verbliebenes, nicht austauschfähig fixiertes (b) Lithium					
		0,01 m LiCl		0,01 m LiCl, 0,005 m $CaCl_2$		0,01 m LiCl 0,005 m $MgCl_2$	
		a	b	a	b	a	b
Kaolinit 7	47	177	32	29	17	28	19
Kaolin supr.	35	113	14	18	17	19	15
Halloysit 12	<1	436	75	69	37	76	33
Illit 35	31	118	14	18	5	20	5
Montmor. 25	20	560	14	351	13	341	6
Bentonit	48	1382	19	902	16	892	17
Phlogopit	41	279	13	10	<1	-	-
Vermikulit	17	11	6	7	3	7	4

Neigung, nicht austauschfähiges Lithium einzubauen. Dies entspricht der Vorstellung des Einbaus von Lithium in die Oktaederschichten, da diese in den triphormischen Mineralien schlechter zugänglich sind als in den diphormischen.

Um festzustellen, ob die Reaktionszeit einen Einfluß auf die aufgenommene Lithiummengen hat, wurden 10 g des Kaolin supreme (Probe Nr. 33) mit 300 ml 0,01 m Lithiumchloridlösung 196 Tage lang geschüttelt, wie oben beschrieben von der Lösung abgetrennt und auf Lithium untersucht. 5 g des mit Lithium beladenen Tones wurden der Ammoniumacetatbehandlung unterzogen. Nach 196 Tagen hatte der Kaolin 54 ppm Li aufgenommen. Der Gehalt an fest fixiertem Lithium betrug 20 ppm Li. Im Vergleich zu dem nur 14 Tage mit Lithiumlösung behandelten Kaolin ist der Gehalt an fest gebundenem Lithium um 6 ppm Li höher. Es scheint also der Einbau von nicht austauschbarem Lithium eine zeitabhängige Reaktion zu sein. Dies dürfte ein Hinweis dafür sein, daß beim irreversiblen Einbau von Lithium in die Oktaederschichten eine Energieschwelle überwunden werden muß. Da es sich somit um eine endotherme Reaktion handelt, hat GREENE - KELLY (1955) bei Temperaturen von 300°C in Kaolinite größere Lithiummengen nicht austauschfähig einbauen können.

4.3. Hydroxidfällungen aus lithiumhaltigen Lösungen

Da die Analysen der Schichtsilikate darauf hinweisen, daß Lithium in die Oktaederschichten eingebaut wird, wurde durch Fällungen von Mn^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} und Fe^{3+} + Mg^{2+} - Hydroxiden aus lithiumhaltigen Lösungen geprüft, ob Lithium auch in die reinen Hydroxide eintreten kann. Es wurden Lösungen von $MnSO_4$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$, $MgCl_2$ und $LiClO_4$ verwendet.

In einem Volumen von 100 ml wurde aus lithiumhaltiger Lösung (10 γ Li/100 ml) mit Ammoniaklösung etwa 100 mg des Hydroxids gefällt. Die Hydroxide wurden abfiltriert und im Filtrat das Lithium bestimmt.

Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen nur das Aluminium-

hydroxid Lithium aufzunehmen vermag. In den übrigen Hydroxidniederschlägen lag der Lithiumgehalt unter der Nachweisbarkeitsgrenze. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Lithiumaufnahme in Aluminiumhydroxid vom Lithiumangebot wurden folgende Versuche angestellt:

20 ml einer 1/6 molaren Lösung von $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (entsprechend 260 mg $Al(OH)_3$) wurden mit verschiedenen Mengen einer $LiClO_4$ - Lösung versetzt. Vor der Fällung mit 5 ml NH_4OH konz. wurde eine Spatelspitze NH_4Cl in die Lösung gegeben. Gefällt wurde immer aus einem Volumen von 50 ml. Nach der Fällung wurde auf 100 ml aufgefüllt, gemischt und abfiltriert. Die mehrmals mit Wasser gewaschene Probe wurde bei 50°C getrocknet. Im Filtrat wurde das in Lösung verbliebene Lithium bestimmt. In der Abbildung 9 sind die Ergebnisse einer Serie von Fällungen aufgetragen.

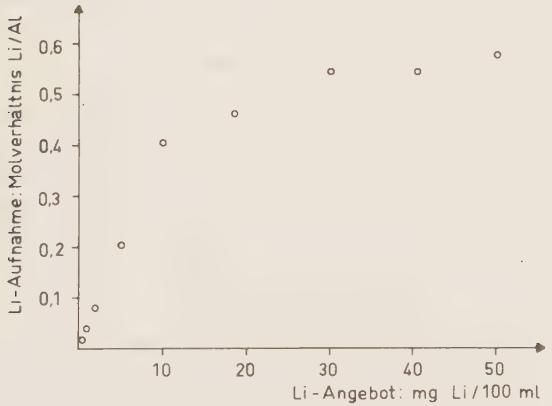

Abbildung 9: Lithiumaufnahme von Aluminiumhydroxid

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß bis zu 12 mg Li/260 mg $Al(OH)_3$ in das Hydroxid aufgenommen wird. Da dieser Sättigungswert bei einem Angebot von 30 mg Li/100 ml Lösung erreicht wird, wurden für die weitere Untersuchung Präparate verwendet, die bei dieser Konzentration gefällt wurden.

Eine Röntgenaufnahme (Zählrohrgoniometer, 34 KV, 20 mA, CuK_α - Strahlung) des ohne Lithiumzusatz gefällten Aluminiumhydroxids ergab keine Reflexe. Dagegen zeigte das mit Lithium gesättigte Hydroxid zwei schwache Reflexe bei 10^o und $20,5^o$, entsprechend 8,85 Å und 4,33 Å. Um eine Kornvergrößerung der gebildeten Kristallart zu deren besserer röntgenographischen Bestimmung zu erreichen, wurde versucht, die Proben in den Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zu altern. Eine lithiumhaltige Probe, die sich 20 Tage bei 20^oC in der Lösung befand, zeigte gegenüber einer frisch gefällten Probe keine röntgenographische Veränderung. Aus lithiumfreiem Aluminiumhydroxid, das sich 20 Tage bei 20^oC in der Lösung befand, entstand dagegen Bayerit.

Erhitzt man eine lithiumhaltige Probe, die sich 10 Tage bei 20^oC in der Lösung befand, für 24 Stunden auf 90^oC, so verstärken sich zunächst die Linien bei 10^o und $20,5^o$. Bei längerem Erhitzen (auch bei niedereren Temperaturen) verringert sich die Intensität dieser Linien wieder und es erscheinen die Reflexe von Bayerit und Gibbsit. In Abbildung 10 sind die Röntgendiagramme von drei verschieden behandelten Proben aufgetragen.

In Tabelle 8 sind die chemischen Analysen des aus lithiumhaltiger Lösung gefällten Aluminiumhydroxids unmittelbar nach der Fällung und nach 5 tägiger Behandlung bei 90^oC zusammengestellt. Das frisch gefällte Präparat hat eine stöchiometrische Zusammensetzung der Formel $Al_{10}Li_4(SO_4)_2(OH)_{30}$. Die schwachen Reflexe, die durch Alterung und Temperung der Probe etwas vergrößert werden können, lassen vermuten, daß es sich um eine definierte kristalline Verbindung handelt. Leider war es bisher nicht möglich, besser kristallisierte Präparate herzustellen, so daß eine nähere Bestimmung dieser Substanz noch aussteht. Es ist wahrscheinlich, daß eine noch nicht beschriebene Verbindung vorliegt.

In dieser Verbindung scheint das Lithium in engem Zusammenhang mit dem Sulfat zu stehen, da einerseits aus lithiumfreier Ammoniumalaunlösung sulfatfreies Aluminiumhydroxid gefällt wird und weil andererseits beim Zerfall der Verbindung in Bayerit und Gibbsit zusammen mit dem Sulfat auch etwa 2/3 des Lithiums in Lösung geht. Ein Teil des Lithiums wird jedoch in das Gitter von Bayerit und

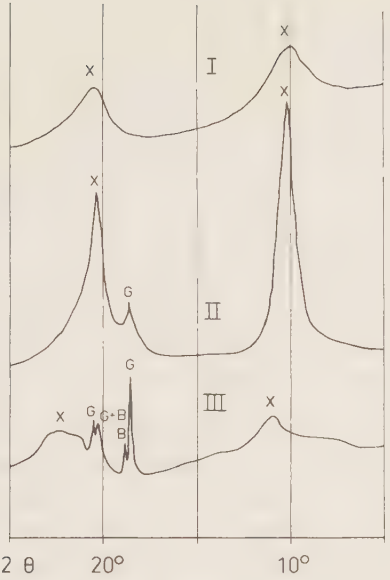

Abbildung 10: I. Frisch gefällte Probe

II. Die Probe befand sich 10 Tage bei 20°C und 24 Stunden bei 90°C in der Lösung

III. Die Probe befand sich 5 Tage bei 20°C und 5 Tage bei 90°C in der Lösung

Anmerkung zu Abbildung 10: G = Gibbsit, B = Bayerit, X = nicht identifiziert

Gibbsit eingebaut, so daß das sulfatfreie Hydroxid 1 Lithium auf 10 Aluminium enthält.

Um den Einfluß des Sulfations auszuschalten, wurden aus einer $Al(NO_3)_3$ - Lösung, deren Aluminiumgehalt 260 mg $Al(OH)_3$ entsprach

Tabelle 8

Analyse eines frisch gefällten und eines zu Bayerit und Gibbsit zerfallenen lithiumhaltigen Aluminiumhydroxids

	Frische Probe	Zerfallene Probe
Gew. % Al	23,30	31,60
Gew. % Li	2,52	0,80
Gew. % SO_4	16,50	-
Mol % Al	0,865	1,170
Mol % Li	0,363	0,115
Mol % SO_4	0,172	-
Al : Li : SO_4	5 : 2 : 1	10 : 1 : -

und die 30 mg Li enthielt, Aluminiumhydroxid gefällt. Die Analyse des ausgewaschenen Hydroxids ergab 88,5 γ Li auf 32,6 mg Al, also ein Verhältnis Li : Al = 1 : 100. Auf einer Zählrohrgoniometeraufnahme erscheinen die beiden stärksten Bayeritreflexe.

Die Fällungen von Aluminiumhydroxiden aus lithiumhaltigen Lösungen zeigen also, daß Aluminiumhydroxide, und zwar vermutlich die Gitter von Bayerit und Gibbsit in der Lage sind, nicht unerhebliche Mengen an Lithium in freie Oktaederpositionen einzubauen, wobei der Ladungsausgleich, wie oben schon vermutet, durch ein Aluminiumdefizit erreicht wird.

Die Tatsache, daß Magnesium- und Eisenhydroxide unter gleichen Bedingungen kein Lithium aufzunehmen vermögen, ist verständlich, da in diesen Hydroxiden alle Oktaederpositionen besetzt sind, ein Ladungsausgleich also nicht möglich ist.

5. Zum Verhalten des Lithiums bei der Bildung von Sedimentgesteinen

Bei der Verwitterung der magmatischen Gesteine geht das Lithium in Lösung und wird im ionaren Zustand transportiert. Da dem Meer nach der geochemischen Bilanz (STROCK, 1936) 37 mg Li per Kilogramm Meerwasser zugeführt wurden, und der heutige Lithiumgehalt des Meerwassers nur 0,1 ppm Li beträgt, wird deutlich, daß der größte Teil des Lithiums von den bei der Verwitterung gebildeten festen Phasen, d.h. den Tonmineralien und Oxidhydraten, aufgenommen wurde. Bei dieser Fixierung spielt der für die magmatische Mineralbildung wichtige isomorphe Ersatz von Lithium gegen Magnesium keine Rolle. Stattdessen nimmt das Lithium in den sedimentären Mineralien Positionen des Aluminiums ein.

Hauptlithiumträger der tonigen Sedimentgesteine sind deshalb die dioktaedrischen Tonminerale, welche Lithium in die Lücken der Dioktaederschichten einzubauen vermögen. Um die elektrische Neutralität der Struktur zu wahren, gehen äquivalente Mengen Aluminium in Lösung, oder die positiven Überschußladungen der Oktaederschichten werden durch negative Überschußladungen der Tetraederschichten kompensiert, wie es die Struktur des Cookeit zeigt.

Bei der bauxitischen Verwitterung wird das Lithium in die Aluminiumhydroxide der Bauxite in entsprechender Weise wie in die dioktaedrischen Tonmineralien eingebaut, oder es erscheint in dem Mineral Lithiophorit.

Da die Salzmineralien nur sehr wenig Lithium aufzunehmen vermögen wird das noch im Meerwasser verbliebene Lithium bei der Salzabscheidung in den Restlösungen angereichert. Es wird in hoher Konzentration in den Salztonen gefunden, welche bei ihrer Ablagerung lithiumreiches Meerwasser einschlossen oder frühdiagenetisch mit lithiumreichen Restlaugen reagierten. Ein erheblicher Teil des an Salztone gebundenen Lithiums ist mit Wasser auswaschbar, also nur locker an die Oberfläche fixiert.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte geklärt werden, welche Prozesse beim Einbau von Lithium in Tonmineralien und oxidischen Verwitterungsbildungen eine Rolle spielen. Es wurden neue Lithiumanalysen von Glimmern, Tonmineralien, Chloriten, Salztonen, Salzmineralien, Bauxiten und Bruciten angefertigt.

Der von HORSTMANN (1957) gefundene bevorzugte Einbau von Lithium in dioktaedrische Tonmineralien konnte bestätigt werden.

In die Mineralien der Salzlagerstätten wird kein Lithium eingebaut, dagegen haben Salztone sehr hohe Lithiumgehalte.

Die untersuchten Bauxite enthalten zwischen 1 und 130 ppm Li, dagegen konnte in Bruciten kein Lithium festgestellt werden.

Die Behandlung von Schichtsilikaten mit lithiumhaltigen Lösungen ergab, daß die dioktaedrischen Minerale in höherem Maße befähigt sind, Lithium an nicht austauschbare Positionen zu fixieren, als die trioktaedrischen Mineralien. Innerhalb der dioktaedrischen Tonminerale ist eine Bevorzugung der diphormischen Mineralien zu erkennen.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß das Lithium in die Oktaederlücken der dioktaedrischen Tonminerale eingebaut wird.

Um zu zeigen, daß ein Einbau dieser Art möglich ist, wurde aus lithiumhaltigen Lösungen von Ammoniumalaun Aluminiumhydroxid gefällt. Es entstand zunächst eine Verbindung der Zusammensetzung $Al_{10}Li_4(SO_4)_2(OH)_{30}$, aus der durch Alterung und Erhitzen auf 90°C in der Lösung Gibbsit und Bayerit entstand. Das Verhältnis Al : Li ist hier 10 : 1, was beweist, daß die Strukturen von Gibbsit und Bayerit Lithium in freie Oktaederpositionen einzubauen vermögen.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr.W.v.Engelhardt danke ich für die Überlassung des Themas zu dieser Arbeit. Bei der Durchführung der Arbeit haben mich Herr Professor Dr.W.v.Engelhardt und Herr Dozent Dr.H.Puchelt durch Diskussion und wertvolle Anregungen in dankenswerter Weise unterstützt.

8. Literatur

BALKAY, B., BARDOSSY, G. (1967): Etude des processus élémentaires de la latérisation sur latérites guinéennes. - Földtani Közlöny XCVII, S. 91 - 110

BARDOSSY, G. (1957): Bauxit in the region of Szoc and Nyirad. - Magyar Allami Földtani Intézet, Evkönyve 46, S. 433 - 454

BILONIZHKA, P.M. (1963): Geochemistry of Lithium under exogenic conditions. - Chemical Abstracts 58, 1, 377g

BUTLER J.R. (1953): Geochemistry and mineralogy of rock weathering. 1. The Lizard area, Cornwall.- Geochim. et Cosmochim. Acta 4, S. 157 - 178

BUTLER, J.R. (1954): Geochemistry and mineralogy of rock weathering. 2. The Nordmark area, Oslo.- Geochim. et Cosmochim. Acta 6, S. 268 - 281

FLEISCHER, M. and FAUST, G.T. (1963): Studies on Manganese oxide minerals. VII. Lithiophorite. - Schweizer Mineral. und Petr. Mitteilungen 43, S. 197 - 216

GOLDSCHMIDT, V.M. (1954): Geochemistry. - Clarendon Press, Oxford

GREENE - KELLY, R. (1955): Lithiumabsorption by Kaolin minerals. - Journal of Phys. Chem. 59, S. 1151 - 1152

HORSTMANN, E.L. (1957): The distribution of Li, Rb, Cs in igneous and sedimentary rocks.- Geochim. et Cosmochim. Acta 12, S. 1 - 28

KERR, P.F. (1951): Reference clay minerals, A.P.I., research project 49. - Columbia University, New York

McLAUGHLIN, R.J.W. (1955): Geochemical changes due to weathering under varying climatic conditions. - Geochim. et Cosmochim. Acta 8, S. 109 - 130

OHRDORF, R. (1968): Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. - Geochim. et Cosmochim. Acta 32, S. 191 - 208

RANKAMA, K. and SAHAMA, Th.G. (1950): Geochemistry. - The University of Chicago Press

RILEY, J.P. (1958): The rapid analysis of silicate rocks and minerals. - Anal. Chim. Acta 19, S. 413 - 428

SIROONIAN, H.A., SHAW, D.M., JONES, R.E. (1959): Lithium geochemistry and the source of the spodumene pegmatites of the Preissac - Lamotte - Lacorne region of western Quebec. - Canadian Mineralogist 6, S. 320 - 338

STROCK, L.W. (1936): Zur Geochemie des Lithiums. - Nachr. v. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen. Fachgruppe IV, Neue Folge Band 1, Nr. 15, S. 171 - 204

THIEM, H.J. (1967): Quantitative Texturanalyse durch Röntgenintensitätsmessungen und ihre Anwendung auf experimentell verdichtete Kaolinit- und Montmorillonit - Tone. - Unveröffentl. Dissertation, Tübingen

TAUSON, L.V. (1958): Effect of mineral structure on the isomorphous replacements in silicates of effusive rocks. - Geochemistry, 1958, S. 917 - 925

WADSLEY, A.D. (1952): The structure of Lithiophorite $(Al,Li)MnO_2(OH)_2$. - Acta Cryst. 5, S. 676 - 680

WEISS, A. (1958): Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. I. Vergleich der Untersuchungsmethoden. - Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie 297, S. 232 - 256

WELBY, C.W. (1958): Occurrence of alkali elements in some of Gulf of Mexico sediments. - Journ. of Sed. Petr. 28, S. 431 - 452

ZHEREBTSOVA, I.K., VOLKOVA, N.N. (1966): Experimental study of behaviour of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk - Sivash brine. - Geochemistry 3, S. 656 - 670

L e b e n s l a u f

Am 5. Juni 1940 wurde ich als drittes Kind von Friedrich Schäuffele und seiner Ehefrau Mina, geb. Pfeiffer, in Stuttgart geboren.

Von 1946 bis 1960 besuchte ich die Freie Waldorfschule in Stuttgart, an der ich 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Geologie. Am 22.2.1963 legte ich dort das Vordiplom in Geologie ab.

Im Sommersemester 1963 begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.W.v.Engelhardt am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen mit einer mineralogischen Diplomarbeit über das Thema "Zur Phosphorbestimmung in Silikaten". Am 2.6.1965 beendete ich mein Studium mit der Diplom-Hauptprüfung in Mineralogie.

Um meine Ausbildung zu vervollständigen, begann ich im Sommer 1965 unter Anleitung von Herrn Professor Dr.W.v.Engelhardt mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation, die ich im Frühjahr 1968 beenden konnte.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren, Dozenten und Doktoren:

in Mineralogie:	AMSTUTZ, v.ENGELHARDT, FÜCHTBAUER, HAUSSÜHL, G.MÜLLER, PUCHELT und WEISKIRCHNER
in Geologie:	EINSELE, ERNST, GROSS, HILLER, HÖLDER, LODEMANN, SCHINDEWOLF, SCHÖNENBERG, F.WESTPHAL und G. WAGNER
in Chemie:	BUES, E.MÜLLER und RÜDORFF

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794